

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 25 237 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
B01J 31/26
C 01 G 1/00
C 01 F 7/00
C 07 C 41/02
C 07 B 41/04
// B01J 31/04, 31/02,
27/236

⑯ Aktenzeichen: P 43 25 237.0
⑯ Anmeldetag: 28. 7. 93
⑯ Offenlegungstag: 2. 2. 95

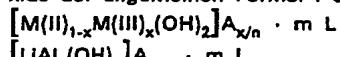
DE 43 25 237 A 1

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Wolf, Gerhard, Dr., 68775 Ketsch, DE; Burkhardt,
Bernd, Dr., 67112 Mutterstadt, DE; Lauth, Günter,
Dr., 67229 Großkarlbach, DE; Trapp, Horst, Dr., 68723
Plankstadt, DE; Oftring, Alfred, Dr., 67098 Bad
Dürkheim, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten in Gegenwart von mit Additiven modifizierten Mischhydroxiden

⑯ Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,
M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,
A mindestens ein anorganisches Anion und
L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,
n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und
m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,
als Alkoxylierungskatalysator, wobei das Mischhydroxid als Additive

- (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze,
- (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbester von Dicarbonsäuren oder deren Salze,
- (d) Carbonsäureanhydride,
- (e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze,

(f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate oder (g) langkettige Paraffine enthält.

DE 43 25 237 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 94 408 065/158

11/34

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit bestimmten Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids als Alkoxylierungskatalysator. Da ein Teil dieser Mischhydroxide neue Verbindungen darstellen, betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Mischhydroxide sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molgewichtsverteilung oder Homologenverteilung, sogenannte "Narrow-cut"-, "Narrow-range"- oder "Peaked"-Alkoxylate, gewinnen in zunehmendem Maße an Bedeutung, da sie gegenüber normalen Alkoxyaten mit breiter Verteilung, die üblicherweise mit Alkalimetallhydroxiden oder Bortrifluorid-Addukten als Katalysatoren hergestellt werden, verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Sie finden hauptsächlich Verwendung als Tenside in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, daneben aber auch in der Papier- und der Textilfaserindustrie. Effiziente Synthesewege für derartige "Narrow-cut"-Alkoxylate werden daher vordringlich gesucht.

Die DE-A 40 10 606 (1) betrifft die Verwendung von mit Anionen einer aliphatischen C₄- bis C₄₄-Dicarbonsäure oder einer aliphatischen C₂- bis C₃₄-Monocarbonsäure hydrophobierten Hydrotalkiten als Ethoxylierungs- oder Propoxylierungskatalysatoren von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder von Fettsäureestern. Die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Alkoxylierungsprodukte weisen eine enge Homologenverteilung auf.

Aus der DE-A 40 34 305 (2) sind mit Anionen einer aliphatischen C₄- bis C₄₄-Dicarbonsäure oder einer aliphatischen C₂- bis C₃₄-Mono-carbonsäure hydrophobierte Doppelschichthydroxid-Verbindungen mit Magnesium, Zink, Calcium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Cadmium, Nickel oder Mangan als zweiwertigem Metall und Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Wismut oder Cer als dreiwertigem Metall und mit Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Hydroxid oder Halogenid als anorganischem Anion neben Hydroxid bekannt. Diese Verbindungen werden als Alkoxylierungskatalysatoren für Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester empfohlen.

Die genannten Alkoxylierungskatalysatoren weisen aber noch eine Reihe von Mängeln auf. Insbesondere der Gehalt an als Nebenprodukt bei der Alkoxylierung entstehendem Polyalkylenglykol sowie an nicht alkoxylierter Ausgangsverbindung sind noch zu hoch. Die Molekulargewichtsverteilung ist ebenfalls noch zu breit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, effizientere und gleichzeitig dabei einfache und wirtschaftlich herzustellende Alkoxylierungskatalysatoren bereitzustellen, die die oben geschilderten Mängel nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II



in denen
 M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,
 M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,
 A mindestens ein anorganisches Anion und
 L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,
 n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und
 x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und
 m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,
 als Alkoxylierungskatalysator gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischhydroxid als Additive

- (a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze,
- (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbester von Dicarbonsäuren oder deren Salze,
- (d) Carbonsäureanhydride,
- (e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze,
- (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate oder
- (g) langkettige Paraffine

enthält:
 Als zweiwertige Metallionen M(II) kommen insbesondere Zink, Calcium, Strontium, Barium, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Mangan, Kupfer sowie vor allem Magnesium in Betracht.
 Als dreiwertige Metallionen M(III) kommen insbesondere Eisen, Chrom, Mangan, Wismut, Cer sowie vor allem Aluminium in Betracht.
 Als anorganische Anionen A eignen sich insbesondere Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydroxid sowie vor allem Carbonat.

Die Wertigkeit oder die mittlere Wertigkeit n des oder der anorganischen Anionen A liegt normalerweise im Bereich von 1 bis 3.

L bedeutet ein organisches Lösungsmittel, insbesondere einen Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, oder vor allem Wasser.

Es ist eine große Anzahl aus Polykationen aufgebauter Mischhydroxide zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen bekannt. Daneben sind auch derartige Mischhydroxide zwischen ein- und dreiwertigen Metallen bekannt ("Lithiumaluminat", s. allgemeine Formel II). Die Mehrzahl dieser Verbindungen besitzt eine Schichtstruktur (typischer Vertreter: Hydrotalkit), jedoch sind auch Mischhydroxide mit davon abweichender Struktur bekannt.

In der Literatur finden sich für Mischhydroxide mit Schichtstruktur eine Anzahl von synonymen Bezeichnungen, z. B. "Anionische Tone", "Anionic clays", "Hydrotalkit-ähnliche Verbindungen", "Layered double hydroxides (= LDHs)", "Feitknecht-Verbindungen" oder "Doppelschichtstrukturen".

Die Substanzklasse der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist in den Übersichtsartikeln von Cavani et al. oder Allmann ausführlich beschrieben (F. Cavani, F. Trifirò und A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", *Catalysis Today*, 11 (1991) 173–301; R. Allmann, "Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen", *Chimia* 24 (1970) 99–108).

Als Beispiele für aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide, welche keine Schichtstruktur besitzen, seien die Ettringite genannt. Diese Verbindungen sind von Feitknecht et al. beschrieben worden, ihre Struktur wurde von Moore et al. bestimmt (W. Feitknecht und H.W. Buser, "Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze", *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2298–2305; A.E. Moore und H.F. Taylor, "Crystal structure of ettringite", *Acta Cryst. B* 26 (1970) 386–393).

Charakteristisch für alle erfundungsgemäß verwendeten Mischhydroxide ist eine Struktur, welche aus positiv geladenen Mischhydroxid-Einheiten (Polykationen) besteht, zwischen denen sich zum Ladungsausgleich Anionen befinden. Zwischen den positiv geladenen Einheiten befinden sich neben den Anionen A in der Regel auch Lösungsmittelmoleküle L. Diese Polykationen sind in der Regel Schichten, können aber auch, z. B. beim Ettringit, andere Formen annehmen. Die Anionen zwischen den Polykationen lassen sich im allgemeinen austauschen.

Die Struktur der Mischhydroxide, insbesondere der Abstand der Polykationen voneinander, kann durch Röntgendiffraktometrie ermittelt werden. Die Abstände der Polykationen voneinander, z. B. die Schichtabstände beim Hydrotalkit, sind hauptsächlich von der Natur der Anionen A abhängig und können zwischen ca. 4 Å und ca. 45 Å betragen.

Ein wichtiger Vertreter der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist der Hydrotalkit. Der natürlich vorkommende Hydrotalkit besitzt die chemische Zusammensetzung $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Hydrotalkit besitzt eine Struktur, in welcher Brucit-ähnliche Schichten aufgrund der Substitution einiger zweiwertiger Magnesiumionen durch dreiwertige Aluminiumionen eine positive Ladung tragen. Diese Polykationen-Schichten wechseln ab mit Zwischenschichten, welche Carbonat-Anionen sowie Wasser enthalten. Die Struktur des Hydrotalkits ist ausführlich in der oben zitierten Literatur, z. B. von Cavani et al., beschrieben.

Es sind auch einfache Hydroxid-Salze bekannt, welche aus Polykationen und dazwischen befindlichen Anionen aufgebaut sind. Während die oben beschriebenen Mischhydroxide aus Heteropolykationen aufgebaut sind, beinhaltet diese Struktur derartiger Verbindungen Isopolykationen. Beispiel dafür ist der Hydrozinkit (basisches Zinkcarbonat), dessen Struktur von Ghose bestimmt wurde (S. Ghose, "The crystal structure of hydrozincite, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ", *Acta Cryst.* 17 (1964) 1051–1057). Verbindungen dieser Klasse können ebenfalls als Ausgangsmaterial für Alkoxylierungskatalysatoren dienen.

Beim Erwärmen der Mischhydroxide wird bis zu Temperaturen von ca. 200°C zunächst das zwischen den Polykationen befindliche Lösungsmittel, meist Kristallwasser, abgegeben. Bei höheren Temperaturen, etwa beim Kalzinieren auf 500°C, werden unter Zerstörung der Struktur die Polykationen abgebaut und gegebenenfalls auch das Anion zersetzt. Die Kalzinierung ist, sofern sie nicht bei allzu hohen Temperaturen durchgeführt wurde, reversibel (sog. "Memory-Effekt").

Mischhydroxide können relativ einfach im Labor hergestellt werden. Außerdem kommen eine Reihe dieser Verbindungen in der Natur als Mineralien vor; Beispiele hierfür sind:

Hydrotalkit $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

50

Takovit $[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Hydrocalumit $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Magaldrat $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Pyroaurit $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

Ettringit $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese eines Mischhydroxids im Labor geschieht in der Regel durch Fällung, wobei eine Lösung, welche die Kationen in einer gelösten Form enthält, mit einer zweiten alkalischen Lösung, welche das oder die Anionen in einer gelösten Form enthält, zusammengebracht wird. Die genaue Ausführung dieser Fällung (pH-Wert, Temperatur, Alterung des Niederschlags) kann einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der gefällten Verbindung und/oder deren Kristallmorphologie haben.

Für das erfundungsgemäße Alkoxylierungsverfahren werden solche Mischhydroxide der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet. Insbesondere eignet sich natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Hydrotalkit.

Zur erfundungsgemäßen Modifizierung ("Hydrophobierung") der beschriebenen Mischhydroxide eignen sich folgende Substanzklassen:

65

(a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze, vor allem Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch

zusätzlich durch ein bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, z. B. Benzoësäure, p-, m- oder p-Methylbenzoësäure, p-tert-Butylbenzoësäure, p-iso-Propylbenzoësäure, p-Ethylbenzoësäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyridinmono- und -dicarbonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

5 (b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette, z. B. Phenyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren wie Phenylessigsäure, 3-Phenylpropionsäure oder 4-Phenylbuttersäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren wie Cyclohexylessigsäure, 3-(Cyclohexyl)propionsäure oder 4-(Cyclohexyl)buttersäure, Zimtsäure, o- oder p-Chlorzimtsäure, Pyridylessigsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

10 (c) Halbester von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und deren Salze, vorzugsweise Phthal-säure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C₁- bis -C₁₈-alkylhalbester, z. B. Phthal-säure- oder Terephthalsäure-monomethylester, -monoethylester oder -monobutylester;

15 (d) aliphatische und vor allem alicyclische und aromatische Carbonsäureanhydride, z. B. Maleinsäureanh-ydrid, Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid;

(e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren und deren Salze, z. B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäu-re, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Naphtholsulfonsäuren so-wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

20 (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate, insbesondere Alkalimetall-C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate, z. B. Natrium- oder Kalium-Decylsulfat oder -Dodecylsulfat;

(g) langkettige Paraffine, insbesondere C₈- bis C₅₀-n-Alkane, vor allem C₁₀- bis C₃₀-n-Alkane wie n-Decan oder n-Dodecan.

Es können auch Gemische der genannten Additive aus einer der Klassen (a) bis (g) oder aus verschiedenen 25 Klassen eingesetzt werden.

Die Halbester (c) können vorteilhaft durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäureanhydride, beispiels-weise der Anhydride (d), mit Alkoholen wie C₁- bis C₁₈-Alkanolen erhalten werden. Als Alkohol-Komponente können auch Gemische eingesetzt werden. Als Anhydrid-Komponente eignet sich beispielsweise Phthalsäure-anhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

30 Dabei ist es auch möglich, die Alkohol-Komponente im Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Modifizierung der Mischhydroxide dient. Falls bei der Alkoxylierung ein Alkohol als Wasserstoff-aktive Verbindung dient, wird am besten dieser Alkohol für die Umsetzung mit Anhydriden ge-wählt, so daß ein aufwendiges Filtrieren und Trocknen entfallen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man beim erfindungsgemäßen Alkoxylierungsverfahren 35 ein Mischhydroxid I oder II, welches als Additiv Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäu-re- oder Terephthalsäure-C₁- bis -C₁₈-alkylhalbester, Maleinsäureanh-ydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan oder Salze der genannten Säuren.

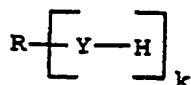
Ganz besonders bevorzugt werden als Additiv Benzoësäure und ihre Alkalimetallsalze wegen der hervorra-genden Eigenschaften als Alkoxylierungskatalysatoren und der Wirtschaftlichkeit dieser Verbindungen, d. h. ihrer leichten und preiswerten Zugänglichkeit.

Das molare Verhältnis der Additive (a) bis (g) zu den Mischhydroxiden I oder II beträgt üblicherweise 0,01 : 1 bis 10 : 1, vor allem 0,05 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Die Struktur der Mischhydroxide bleibt nach der Modifizierung mit den Additiven (a) bis (g) im wesentlichen erhalten; insbesondere bleiben die Polykationen im wesentlichen unverändert. Die Abstände der Polykationen voneinander können bei der Modifizierung mehr oder weniger stark verändert werden. In einigen Fällen befinden sich die Additive nach der Modifizierung in neutraler oder anionischer Form zwischen den Polykatio-nen der Mischhydroxide, wobei sie die dort befindlichen Anionen ganz oder teilweise verdrängen können. In 50 bestimmten Fällen kann die Modifizierung der Mischhydroxide auch als eine Art Austausch der ursprünglich vorhandenen Anionen gegen Additiv-Anionen bzw. aus dem Additiv gebildete Anionen angesehen werden. Die Einlagerung der Additive zwischen die Polykationen der Mischhydroxide zeigt sich in der Regel durch eine Aufweitung des Abstands zwischen den Polykationen und kann durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Eine derartige Modifizierung kann zum Zwecke der Hydrophobierung, der Veränderung der Dispergierbar-keit, der Veränderung der katalytischen Eigenschaften und/oder der Veränderung der rheologischen Eigen-schaften der Mischhydroxide erfolgen. In anderen Fällen bewirkt die Modifizierung lediglich eine Beschichtung 60 der Mischhydroxide auf deren Oberfläche, wobei der Abstand der Polykationen unverändert bleibt. Eine derartige oberflächliche Beschichtung wird auch als "coating" bezeichnet und kann z. B. auch zur Hydrophobie-rung der Mischhydroxide dienen.

Als Verbindung mit aktiven Wasserstoffatomen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die ein oder mehrere acide Wasserstoffatome aufweisen, welche mit Alkylenoxiden reagieren können. Insbesondere sind hierbei Alkohole, Phenole, Kohlenhydrate, Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Amine und Mercaptane zu nen-65 nen, welche unter die allgemeine Formel III



(III)

5

fallen, in der R einen üblichen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, der noch Heteroatome enthalten und weitere funktionelle Gruppen tragen kann, Y für O, S, NH oder NR steht und k 1, 2 oder 3 bedeutet.

Je nach Wert von k können die Reste R mono-, di- oder trivalent sein. Bevorzugt werden mono- und divalente Reste, die größte Bedeutung kommt monovalenten Resten zu.

Als Reste R sind vor allem zu nennen:

10

- geradkettige oder verzweigte $C_1 - C_{30}$ -Alkylgruppen und $C_3 - C_{30}$ -Alkenylgruppen, welche durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, iso-Tridecyl, Myristyl, Cetyl, Stearyl, Eicosyl, 2-Propenyl, Oleyl, Linolyl, Linolenyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 4-Methoxybutyl, 4-(4'-Methoxybutyloxy)butyl, 2-Hydroxyethyl oder 4-Hydroxybutyl;
- $C_1 - C_{30}$ -Acylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl, Decanoyl, Lauroyl, Myristoyl, Palmitoyl, Stearoyl oder Lactyl;
- monovalente Kohlenhydrat-Reste von Mono- oder Disacchariden für den Fall $Y = O$, z. B. von Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Lactose oder Maltose;
- Arylgruppen mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen, welche zusätzlich durch $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, $C_1 - C_4$ -Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z. B. Phenyl, Tollyl, Xylyl, Hydroxyphenyl, Methoxyphenyl, Aminophenyl oder Naphthyl;
- Arylcarbonylgruppen mit insgesamt 7 bis 21 C-Atomen, welche zusätzlich durch $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, $C_1 - C_4$ -Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z. B. Benzoyl;
- divalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall $Y = O$ von Diolen, Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen ableiten, wie 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Phenylene oder der Rest von Bisphenol A;
- trivalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall $Y = O$ von Triolen wie Glycerin ableiten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als wasserstoffsensitive Verbindungen III $C_1 - C_{30}$ -Alkanole und C_3 - bis C_{30} -Alkenole, insbesondere C_8 - bis C_{30} -Alkanole und -Alkenole (Fettalkohole) eingesetzt.

Als C_2 - bis C_4 -Alkylenoxide kommen vor allem 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und insbesondere Ethylenoxid in Betracht.

Die beschriebenen modifizierten Mischhydroxide werden bei den Alkoxylierungsreaktionen in der Regel in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt.

Die Alkoxylierungsreaktionen werden üblicherweise bei 80 bis 230°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 160 bis 180°C durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Druck durchgeführt, beispielsweise arbeitet man in einem Autoklaven bei 2 bis 10 bar, insbesondere 3 bis 7 bar. Man führt die Umsetzung vorteilhafterweise ohne Lösungsmittel durch; ein inertes Lösungsmittel kann aber zugegeben sein.

Ein Teil der Mischhydroxide I und II stellt neue Verbindungen dar. Daher sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide der allgemeinen Formel Ia und IIa



45



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion, M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann, welche mit

50

55

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- (d) Carbonsäureanhydride,
- (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- (f) C_8 - bis C_{18} -Alkylsulfaten oder
- (g) langkettigen Paraffinen

60

65

als Additiven modifiziert sind, mit Ausnahme von Benzoësäure und seinen Salzen im Falle von Lithium-Aluminium-Mischhydroxid mit Schichtstruktur,

5 mit Ausnahme von Terephthalsäure, p-Toluolsulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, p- und o-Chlorzimtsäure und den entsprechenden Salzen und von n-Dodecylsulfat im Falle von Magnesium-Aluminium-Mischhydroxiden mit Schichtstruktur sowie mit Ausnahme von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Pyridindicarbonsäuren im Falle von Calcium-Aluminium-Mischhydroxiden.

10 Aus der Literaturstelle P.K. Dutta und M. Puri, J. Phys. Chem. 1989, 93, 376–381 (3) ist ein Lithium-Aluminium-Mischhydroxid mit Schichtstruktur mit eingelagerten Benzoat-Anionen bekannt. K. Chibwe und W. Jones beschreiben in der Literaturstelle J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 926–927 (4) synthetischen Hydrotalkit mit eingelagertem Natrium-Dodecylsulfat und p-Toluolsulfonsäure.

15 In der Literaturstelle K. Chibwe, J.B. Valim und W. Jones, Prep. Am. Chem. Soc. 34 (1989) 507–510 (5) werden Magnesium-Aluminium-Mischhydroxide mit Schichtstruktur mit eingelagerten Terephthalsäure, p-Toluolsulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, p- oder o-Chlorzimtsäure und n-Dodecylsulfat offenbart. In allen drei Literaturstellen (3) bis (5) werden lediglich Anionenaustauschegenschaften dieser Mischhydroxide untersucht.

20 Aus der DE-A 40 02 988 (6) und der DE-A 41 06 404 (7) sind Calcium-Aluminium-Mischhydroxide bekannt, die u. a. mit Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyridindicarbonsäuren modifiziert sind. Diese Verbindungen werden als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze wie PVC empfohlen.

25 Die Herstellung der erfundungsgemäßen Mischhydroxide Ia und IIa, aber auch der restlichen Mischhydroxide I und II, d. h. die Modifizierung mit den Additiven (a) bis (g), kann in vorteilhafter Weise auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

(i) die Verbindungen Ia oder IIa werden durch direkte Synthese ("in situ") aus wässrigen Lösungen von M(II)- und M(III)-Salzen bzw. wässrigen Lösungen von Lithium- und Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis (g) gefällt;

30 (ii) die nicht modifizierten Mischhydroxide werden mit den Additiven (a) bis (g) in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 0 bis 200°C umgesetzt;

(iii) die nicht modifizierten Mischhydroxide werden auf Temperaturen > 200°C erwärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf, daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die ursprüngliche Kristallstruktur zurückkehren kann, das so behandelte Mischhydroxid wird mit den Additiven (a) bis (g) umgesetzt und anschließend gegebenenfalls mit Wasser nachbehandelt.

35 Bei (ii) geschieht die Umsetzung in der Regel durch Mischen der Komponenten in einer geeigneten Apparatur, z. B. einem Rührkessel, Mischer, Kneter oder einer Kugelmühle vorzugsweise bei leicht erhöhter Temperatur, etwa bei 60° bis 200°C. Man arbeitet üblicherweise bei Drücken von 0,1 bis 50 bar, vorzugsweise 0,5 bis 20 bar. Falls ein Lösungsmittel anwesend sein soll, haben sich hierbei Wasser, Aceton oder ein Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol bewährt. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen.

40 Bei (iii) geschieht die Umsetzung in der Regel durch Mischen der Komponenten in einer geeigneten Apparatur, z. B. einem Mischer, Kneter oder einer Kugelmühle bei stark erhöhter Temperatur, etwa bei 250 bis 550°C. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen. Durch die Temperaturbehandlung wird zunächst die Struktur des Mischhydroxids zumindest teilweise zerstört. Nach der Behandlung mit dem Additiv wird die ursprüngliche Struktur des Mischhydroxids wieder erhalten, insbesondere, wenn eine Nachbehandlung mit Wasser stattfindet.

45 Die mit den Additiven (a) bis (g) modifizierten Mischhydroxide I und II können hervorragend zur Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Sie haben den Vorteil, daß sie eine hohe Selektivität und eine hohe Reaktivität aufweisen und damit sehr kurze Reaktions- und Cycluszeiten bei der Alkoxylierung auftreten. Zudem ist das Nebenproduktsspektrum sehr gering, insbesondere erhält man geringe Polyalkylenglykol-Werte. Die hergestellten Alkoxylierungsprodukte weisen somit eine sehr enge Homologenverteilung auf. Derartige Alkoholalkoxylate, besonders Alkoholethoxylate, haben gegenüber den breiter-verteilten Produkten, meist hergestellt mit NaOH, KOH oder Natriummethylat, anwendungstechnische Vorteile. So zeigen sie z. B. niedrigere Fließpunkte, geringere Grenzflächenspannungen, bessere Wasserlöslichkeit und – durch die Verringerung des freien Alkohols (der nicht alkoxylierten Ausgangsverbindung) bedingt – einen besseren Geruch. Der Vorteil einer engeren Homologenverteilung tritt auch deutlich gegenüber den aus dem Stand der Techniken bekannten mit aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren modifizierten Mischhydroxiden auf.

50 Die modifizierten Mischhydroxide I und II haben bei der Alkoxylierung den Vorteil, daß sie sich besser in das Reaktionsmedium, z. B. langkettige Fettalkohole, dispergieren lassen, jedoch nach der Reaktion durch Filtration leicht wieder entfernt werden können. Falls für eine weitere Anwendung der Produkte nicht hinderlich, können die Mischhydroxide auch im Produkt verbleiben, wo sie eine Änderung dessen rheologischer Eigenschaften bewirken können.

55

Beispiele

Herstellung von mit Additiven modifizierten Mischhydroxiden

DE 43 25 237 A1

Die in Tabelle 1 angegebenen modifizierten Mischhydroxide als Beispiele 1 bis 13 und Vergleichsbeispiele 14 und 15 wurden gemäß einer der Herstellungsvorschrift A bis E dargestellt.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Mischhydroxid	Additiv	Additiv-Menge [g]	Herstellungsvorschrift
1	Hydrotalkit	Benzoesäure	150	A
2	Hydrotalkit	p-tert.-Butylbenzoesäure	200	A
3	Hydrotalkit	Benzoesäure	80	B
4	Hydrotalkit	Benzoesäure	40	B
5	Hydrotalkit	Benzoesäure	20	B
6	Hydrotalkit	p-tert.-Butylbenzoesäure	100	B
7	Zink-Aluminium-Mischhydroxid	Benzoesäure	80	B
8	Hydrotalkit	Phthalsäure-anhydrid	75	C
9	Hydrotalkit	Benzoesäure	80	C
10	Hydrotalkit	Benzoesäure	150	D
11	Hydrotalkit	p-tert.-Butylbenzoesäure	200	D
12	Hydrotalkit	p-Methylbenzoesäure	200	D
13	Calcium-Aluminium-Mischhydroxid	Phthalsäure	33	E
zum Vergleich:				
14	Hydrotalkit	Laurinsäure	250	A
15	Hydrotalkit	Laurinsäure	200	D

Als Hydrotalkit wurde handelsübliches Material eingesetzt.

Das Zink-Aluminium-Mischhydroxid aus Beispiel 7 wurde folgendermaßen hergestellt:

Zu 500 ml 2-molare Natriumnitrat-Lösung wurden unter Rühren bei 80°C gleichzeitig eine Lösung von 0,2 mol Aluminiumnitrat und 0,7 mol Zinknitrat in 1 Liter Wasser und eine Lösung von 1 mol Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser gegeben. Der Zulauf der beiden Lösungen erfolgte innerhalb von 60 Minuten und wurde so zudosiert, daß die Mischung stets einen pH-Wert von 6,5 besaß. Nach Beendigung der Fällung wurde die Mischung weitere 30 Minuten bei 80°C gerührt, wobei wiederum der pH-Wert konstant gehalten wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, nitratfrei gewaschen und bei 100°C getrocknet. Aus einer Elementaranalyse ergab sich folgende ungefähre chemische Zusammensetzung des Zink-Aluminium-Mischhydroxids: $[Zn_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot mH_2O$.

Herstellungsvorschrift A

300 g Mischhydroxid wurden zusammen mit einer gesättigten Lösung des Additivs in Isopropanol in einen Rührbehälter gefüllt. Die Mischung wurde unter Rühren zwei Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die feste Phase abfiltriert, mit reinem Isopropanol gewaschen und bei 110°C getrocknet.

Herstellungsvorschrift B

150 g Mischhydroxid wurden zusammen mit dem Additiv in einen Kneter gegeben. Die Mischung wurde zwei Stunden lang bei 80°C geknetet.

Herstellungsvorschrift C

150 g Mischhydroxid wurden zusammen mit dem Additiv sowie 100 g Dodekanol als Lösungsmittel in einen

DE 43 25 237 A1

Kneter gegeben. Die Mischung wurde zwei Stunden lang bei 80°C geknetet.

Herstellungsvorschrift D

5 300 g Mischhydroxid wurden zwei Stunden lang bei 500°C getempert und anschließend zusammen mit einer gesättigten Lösung des Additivs in Wasser in einen Rührbehälter gefüllt. Die Mischung wurde unter Rühren zwei Stunden lang auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die feste Phase abfiltriert, mit reinem Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet.

10

Herstellungsvorschrift E

22 g Calciumhydroxid wurden zusammen mit 8 g Natriumhydroxid und 16 g Aluminiumhydroxid in 500 ml Wasser suspendiert und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde bei dieser Temperatur eine Lösung aus 33 g Phthalsäure in 400 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die Suspension wurde weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet.

15

Ethoxylierungen mit den modifizierten Mischhydroxiden

20

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Ethoxylierung

1 mol Dodekanol (186 g) wurde mit 0,5 Gew.-% Katalysator aus den Beispielen 1 bis 12 bzw. den Vergleichsbeispielen 14 oder 15 in einem Stahlautoklaven vorgelegt und bei 120°C 1 Stunde lang unter Vakuum entwärmt. Anschließend wurde die Temperatur auf 170°C erhöht und bei dieser Temperatur wurden 5 mol Ethylenoxid (220 g) aufgepreßt. Dabei wurde die Ethylenoxid-Zufuhr so geregelt, daß der Autoklaveninnendruck nicht über 6 bar stieg. Nach beendeter Ethylenoxid-Zufuhr wurde bei 170°C bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Das erhaltene Produkt wurde heiß filtriert.

In Tabelle 2 sind Reaktionszeiten, Polyethylenglykol-Werte (bezogen auf PEG 400), Restalkoholgehalte und Homologenverteilungen angegeben. Letztere sind mittels Gaschromatographie ermittelt worden und in Flächenprozent angegeben.

25

Man erkennt aus den Beispielen, daß im Vergleich zum Stand der Technik (Vergleichsbeispiel 14 und 15) eine Verbesserung bezüglich Polyethylenglykol-Wert und Maximum in der Homologenverteilung erreicht wurde. Die Restalkoholgehalte sind in vielen Fällen niedriger als bei den Vergleichsbeispielen.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Reaktionszeit [h]	Gehalt an Polyethylen- glykol [Gew.-%]	Restalkohol- gehalt [Gew.-%]	Homologenverteilung [Flächen-%]									
				E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	
1	2	1,7	0,5	1,1	2,8	10,1	21,2	29,4	20,1	9,0	4,2	1,0	0,6
2	1,5	1,4	0,4	0,9	2,3	9,2	19,8	31,3	21,4	9,5	3,8	0,9	0,5
3	2	1,9	0,5	1,2	2,8	10,2	21,5	29,0	20,2	9,2	4,2	1,1	0,6
4	2	2,0	0,7	1,3	2,7	10,0	21,7	29,5	19,9	8,8	3,5	1,5	0,4
5	2,25	2,0	0,8	1,2	2,6	11,0	20,9	29,3	19,5	9,0	3,6	1,7	0,4
6	2	1,8	0,3	0,7	2,2	9,0	21,2	31,9	20,8	8,9	3,5	0,8	0,2
7	2	1,5	0,6	1,2	3,0	9,9	20,9	29,0	20,4	9,1	4,2	1,1	0,5
8	3,5	1,5	0,5	0,8	2,0	10,0	19,9	29,9	22,4	9,5	3,5	1,0	0,5
9	1	1,0	0,5	1,1	2,9	10,2	21,7	29,0	20,0	9,0	4,0	1,0	0,6
10	1,5	1,1	0,5	1,2	3,8	12,0	20,0	26,5	18,5	9,5	4,7	2,0	1,0
11	1	0,8	0,3	1,0	2,9	10,0	20,5	30,1	20,9	9,3	4,0	1,0	0,3
12	1	1,1	0,3	1,1	2,8	10,4	20,9	28,0	18,7	10,0	5,0	1,9	0,6
zum Vergleich:													
14	2,5	2,2	0,7	1,7	3,9	12,2	23,0	25,0	20,1	7,5	3,8	1,3	0,6
15	1,5	1,7	0,5	1,7	5,3	13,0	21,3	26,0	19,0	7,5	3,0	1,2	0,4

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

als Alkoxyierungskatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischhydroxid als Additive

(a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze,

(b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,

(c) Halbester von Dicarbonsäuren oder deren Salze,

(d) Carbonsäureanhydride,

(e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder deren Salze,

(f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfate oder

(g) langketige Paraffine

enthält.

2. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 1 in Gegenwart eines Mischhydroxids der allgemeinen Formel I, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischhydroxid I oder II als Additive Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl-C₂- bis

-C₄-alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-C₂- bis -C₄-alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C₁- bis -C₁₈-alkylhalbester, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan oder Salze der genannten Säuren enthält.

4. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Additive (a) bis (g) im molaren Verhältnis zu den Mischhydroxiden I oder II von 0,01 : 1 bis 10 : 1 einsetzt.

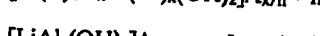
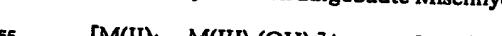
5. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 4 durch Umsetzung von C₁- bis C₃₀-Alkanolen oder C₃- bis C₃₀-Alkenolen als Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen.

6. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischhydroxide I oder II in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, einsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 230°C und Drücken von 2 bis 10 bar durchführt.

8. Verwendung von mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I und II gemäß Anspruch 1 als Alkoxyierungskatalysatoren bei der Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C₂- bis C₄-Alkylenoxiden.

9. Aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide der allgemeinen Formel Ia und IIa



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann, welche mit

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- (d) Carbonsäureanhydriden,
- (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- (f) C₈- bis C₁₈-Alkylsulfaten oder
- (g) langkettigen Paraffinen

als Additiven modifiziert sind,
mit Ausnahme von Benzoësäure und seinen Salzen im Falle von Lithium-Aluminium-Mischhydroxid mit Schichtstruktur,
mit Ausnahme von Terephthalsäure, p-Toluolsulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, p- und o-Chlorzimtsäure und den entsprechenden Salzen und von n-Dodecylsulfat im Falle von Magnesium-Aluminium-Mischhydroxiden mit Schichtstruktur
sowie mit Ausnahme von Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Pyridindicarbonsäuren im Falle von Calcium-Aluminium-Mischhydroxiden.

10 10. Verfahren zur Herstellung von Mischhydroxiden Ia und IIa gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen Ia oder IIa aus wäßrigen Lösungen von M(II)- und M(III)-Salzen bzw. wäßrigen Lösungen von Lithium- und Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis (g) fällt.

15 11. Verfahren zur Herstellung von Mischhydroxiden Ia und IIa gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide mit den Additiven (a) bis (g) in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen von 0 bis 200°C umsetzt.

20 12. Verfahren zur Herstellung von Mischhydroxiden Ia und IIa gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide auf Temperaturen > 200°C erwärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf, daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die 25 ursprüngliche Kristallstruktur zurückkehren kann, das so behandelte Mischhydroxid mit den Additiven (a) bis (g) umsetzt und anschließend gegebenenfalls mit Wasser nachbehandelt.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -